

文章编号: 1006-9941(2017)03-0198-05

GAP 基热塑性弹性体改性单基发射药的热行为及力学性能

郭茂林¹, 马忠亮¹, 何利明¹, 何伟¹, 朱林²

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646605)

摘要: 为改善单基发射药的力学性能, 制备了聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性弹性体(GAP-ETPE)不同含量的单孔管状改性单基发射药, 通过甲基紫试验和真空安定性试验、差示扫描量热法(DSC)研究了发射药热安定性和热分解过程, 并测试了其冲击和压缩性能, 分析了 GAP-ETPE 含量的变化对改性单基发射药热行为和力学性能的影响。结果表明: 随着 GAP-ETPE 含量的增加, 改性单基药的热安定性逐渐提高, 热分解放热峰温、放热量和密度逐渐降低; 低温(-40 °C)、常温(20 °C)和高温(50 °C)下改性单基发射药试样的冲击强度和压缩率提高、抗压强度降低。与空白试样相比, GAP-ETPE 含量为 30% 时, 低温、常温和高温下试样的冲击强度分别提高了 161.4%、160.1% 和 164.0%, 压缩强度分别降低了 23.6%、28.8% 和 33.1%, 压缩率分别提高了 246.4%、233.9% 和 266.0%。

关键词: 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基热塑性弹性体; 改性单基发射药; 热安定性; 热分解; 力学性能

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.004

1 引言

能量高、易损性低和力学性能好等特点是未来武器系统对发射药的要求。硝化纤维素是发射药和推进剂中常用的含能粘结剂, 但存在玻璃化转变温度高、长期贮存过程中易自催化分解等缺陷^[1]。热塑性弹性体是由大量软段部分和少量硬段部分组成的嵌段共聚物, 具有较低的玻璃化温度和较好的热安定性, 采用热塑性弹性体作为新型的粘结剂是目前研究的热点之一^[2-5]。何卫东等^[6]发现在太根发射药配方中添加少量热塑性弹性体可以大幅度提高发射药的低温冲击强度, 但随着含量的增加发射药的火药力会降低。

含有-N₃、-NO₂等含能基团的热塑性弹性体, 如 GAP 基热塑性弹性体(Glycidyl Azide Polymer-Energetic Thermoplastic Elastomer, 简称 GAP-ETPE), 能满足发射药的力学性能和能量性能要求^[7]。李宁等^[8]采用内能法计算了以 GAP-ETPE 为基的发射药配方能量特性参数, 发现用硝化棉部分代替 GAP-ETPE 可有效提高发射药的火药力。丁海琴等^[9]采用 GAP

热塑性弹性体共混增韧硝化棉, 发现共混体系的两相玻璃化温度接近而且活化能、低温脆化参数较低。吴艳光等^[10]研究 GAP 改性单基球形药的热分解性能, 发现硝化棉的热分解产物和热量会使改性单基球形药中叠氮基团的放热峰温降低。胡义文等^[11]通过物理共混制备了 GAP-ETPE 与硝化棉的物理共混聚合物, 发现随着 GAP-ETPE 含量的增大, 共混聚合物的延伸率和低温力学性能得到改善。但关于 GAP 基热塑性弹性体在单基发射药中的应用研究并不多见。

本研究制备了 GAP-ETPE 含量不同的单基发射药试样, 通过甲基紫和真空安定性试验、差示扫描量热法(DSC)以及冲击和压缩试验探讨了 GAP-ETPE 含量的变化对改性单基发射药热行为和力学性能的影响, 以期对 GAP-ETPE 作为含能粘结剂在发射药中的应用研究提供参考。

2 实验

2.1 试剂

GAP 基含能热塑性弹性体, $M_n = 31000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 北京理工大学; 硝化棉(NC), 含氮量为 12.9%, 泸州北方化学工业有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 二苯胺, 分析纯, 天津市天大化学试剂厂。

收稿日期: 2016-07-20; 修回日期: 2016-08-28

基金项目: 国防科技预先研究项目(40406020104)

作者简介: 郭茂林(1991-), 男, 在读硕士, 从事发射药的工艺及性能研究。e-mail: guomaolin9201@163.com

通信联系人: 马忠亮(1967-), 男, 教授, 博士生导师, 从事含能材料的合成及应用研究。e-mail: ma19960512@sohu.com

2.2 试样配方及制备

制备的改性单基发射药试样中 GAP-ETPE/NC 的相对含量见表 1。

表 1 试样中 GAP-ETPE/NC 相对含量

Table 1 The relative content of GAP-ETPE/NC in the samples

sample	blank	A1	A2	A3
GAP-ETPE/NC	0/100	10/90	20/80	30/70

将用混合溶剂(乙酸乙酯和丙酮等体积混合)溶解后的 GAP-ETPE、二苯胺(占 NC 质量的 1.5%)和硝化棉加入捏合机进行捏合,50 min 后将捏合好的药料放入模具用油压机挤压成型,切成所需要的长度,再经过浸水、烘干等工序制得 GAP-ETPE 含量为 0%、10%、20% 和 30% 的单孔管状改性单基发射药试样。

2.3 仪器及试验条件

JJZ-20A 型甲基紫金属浴恒温试验仪,西安近代化学研究所,样品用量为 2.5 g,在 134.5 °C 下恒温加热;YC-IC 型真空安定性试验仪,西安近代化学研究所,样品用量为 1.5 g,(100±0.5) °C 的温度条件下连续加热 48 h;DSC1 型差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多,升温速率为 10 °C·min⁻¹,氮气流量为 50 mL·min⁻¹,样品用量为 1 mg 左右;高低温试验箱,上海市林频仪器设备有限公司,试样在 -40,20,50 °C 下保温 4 h;SANS 塑料摆锤冲击试验机,1 J 摆锤;WSM-10KN 型电子万能试验机,长春市智能仪器设备有限公司,压缩速率为 1 mm·min⁻¹。

3 结果及分析

3.1 改性单基发射药的热行为分析

甲基紫试验的实验原理^[12]是将一定质量的单基发射药试样在 134.5 °C 下加热,依据试样受热分解放出的气体使甲基紫试纸由紫色转变成橙色的时间,或是加热到 5 h 是否爆炸来评定发射药试样的化学安定性,通常是甲基紫试纸 65 min 不变色,或试样被加热 5 h 不爆炸即为合格。真空安定性试验的原理^[13]是定量试样在定容、恒温和一定真空条件下受热分解,用压力传感器测量在一定时间内放出气体的压力,再换算成标准状态下的气体体积,以评价试样的安定性。真空安定性的评价标准是每克试样放气量不大于 2 mL,就评定为合格。GAP 基热塑性弹性体含量不同的改性单基发射药的甲基紫试验和真空安定性试验测试结果见表 3。

表 2 改性单基发射药试样的安定性测试结果

Table 2 Stability experiment results of the modified single-base propellant samples

sample	t/min	V/mL·(g·48h) ⁻¹
blank	76	1.10
A1	84	1.03
A2	89	0.98
A3	95	0.96

Note: 1) t is the discoloration time in methyl violet experiment; 2) V is gas emission amount in the vacuum stability test.

由表 2 可知,四种发射药的甲基紫试验和真空安定性试验测试结果均判定为合格,且随着 GAP-ETPE 含量的增加,单基发射药的甲基紫试验变色时间逐渐变长,真空安定性试验放气量逐渐降低但降低的幅度变小,热安定性逐渐提高。甲基紫试验测试的是样品受热产生的酸性气体 NO₂ 量,硝化棉热分解释放的热量和产生的 NO₂ 气体会催化热分解反应的进行,而 GAP 基热塑性弹性体具有较好的热安定性,且热分解产生的中性气体 N₂ 无催化作用。随着 GAP-ETPE 含量的增加,发射药中易分解组分硝化棉含量相对减少,所以发射药的甲基紫试验安定性逐渐提高。在真空安定性试验中,NC 中硝酸酯基分解产生的 NO₂ 气体能部分被安定剂二苯胺吸收,但 GAP 基热塑性弹性体所含的叠氮基团分解产生的 N₂ 气体不能被吸收,所以随着 GAP-ETPE 含量的增加,发射药放气量降低但幅度变小。

升温速率为 10 °C·min⁻¹ 时 GAP-ETPE 含量不同的改性单基发射药热分解 DSC 曲线见图 1, DSC 测试结果见表 3。

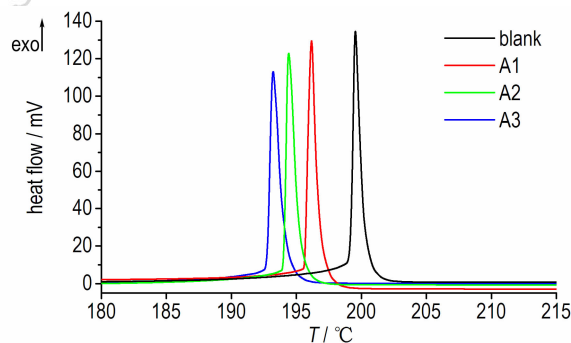


图 1 升温速率为 10 °C·min⁻¹ 时改性单基发射药试样的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curves of modified single-base propellant samples at 10 °C·min⁻¹

由图 1 可看出,由于改性单基发射药配方中的

GAP-ETPE 的含量较低, DSC 曲线具有明显的硝化棉分解特性, 分解过程表现为单一的放热峰, 且峰形较尖, 分解过程均在约 2 °C 的温度范围内完成。

表 3 四种单基发射药试样的 DSC 测试结果

Table 3 DSC results of four single-base propellant samples

sample	T_i /°C	T_p /°C	T_f /°C	ΔH_d /J·g ⁻¹
blank	198.0	199.8	201.9	1018.16
A1	195.5	196.1	197.5	968.45
A2	193.8	194.5	195.7	899.43
A3	192.6	193.2	194.6	856.35

Note: 1) T_i is initial temperature; 2) T_p is exothermic peak temperature; 3) T_f is final temperature; 4) ΔH_d is decomposition enthalpy.

四种单基发射药试样的 DSC 测试结果见表 3, 同时由表 3 可知, 随着配方中 GAP-ETPE 含量的增加, 改性单基发射药的热分解起始温度 T_i 、放热峰温 T_p 和热分解终止温度 T_f 均向低温方向移动, 且分解放热量逐渐降低。与空白试样相比, GAP-ETPE 含量为 30% 时, 热分解的放热峰温提前了 6.6 °C, 放热量降低了 161.81 J·g⁻¹, 可见 GAP-ETPE 与单基发射药体系的相容性较差, 混合体系中两者存在一定的相互作用。原因是 GAP-ETPE 受热作用后表现出明显的热塑性, 受热变软后附着在临近的硝化棉分子表面, 阻碍了热量和 NO₂ 气体的扩散^[14], 随着硝化棉的缓慢热分解形成局部的“热点”区域, 进而使硝化棉的热分解速度加快, 使分解峰温提前; 虽然 GAP-ETPE 是具有叠氮基团的含能热塑性弹性体, 但所能提供的能量低于硝化棉^[8], 所以热分解过程的放热量降低。

3.2 改性单基发射药的力学性能分析

不同温度下改性单基发射药试样的抗冲击试验结果见表 4, 抗压缩实验结果见表 5。

表 4 不同温度下改性单基发射药试样的抗冲击试验结果

Table 4 Impact experimental results of modified single-base propellant samples under different temperatures

sample	ρ /g·cm ⁻³	α_k /kJ·m ⁻²		
		-40 °C	20 °C	50 °C
blank	1.56	15.50	18.32	20.75
A1	1.50	19.44	24.31	29.66
A2	1.46	32.33	38.68	45.17
A3	1.40	40.51	47.66	54.78

Note: ρ is the density of sample; α_k is impact strength.

由表 4 可以看出, 随 GAP-ETPE 含量的增加, 改性

单基发射药试样的密度逐渐降低, 是因为 GAP 基热塑性弹性体的密度低于硝化棉, 同时受制备工艺的限制, 更高含量弹性体的溶解需要添加更多溶剂, 所以药料变软, 使压制的改性单基药密度降低。

随着 GAP-ETPE 含量的增加, 改性单基发射药试样低温、常温和高温的抗冲击强度均大幅度增加。与空白试样相比, GAP-ETPE 含量为 30% 时发射药试样的低温、常温和高温抗冲击强度分别提高了 161.4%、160.1% 和 164.0%。发射药试样在挤压成型的过程中, 硝化棉的分子链由无规则状沿轴向取向^[15], 分子链间距离较为紧密, 冲击试验时受力方向垂直于硝化棉高分子链的取向方向, 由于硝化棉玻璃化转变温度较高, 试样易发生脆性断裂; 而 GAP 基热塑性弹性体分子软段部分含有的支链可分散于硝化棉分子链之间, 能较好地将径向所受的冲击应力分散, 同时硬段部分提供一定强度, 可减小受冲击而破裂的趋势^[16], 故能提高试样的抗冲击强度。

表 5 不同温度下改性单基发射药试样的抗压测试结果

Table 5 Compress experimental results of modified single-base propellant samples under different temperatures

sample	σ /MPa			ε /%		
	-40 °C	20 °C	50 °C	-40 °C	20 °C	50 °C
blank	327.34	316.57	299.12	6.23	8.56	10.42
A1	311.55	291.76	270.13	9.45	14.21	18.61
A2	283.02	260.62	237.65	15.74	21.46	28.75
A3	250.23	225.50	200.21	21.58	28.58	38.14

Note: σ is compressive strength; ε is compression strain.

由表 5 可知, 随着 GAP-ETPE 含量的增加, 低温、常温和高温下单基发射药的抗压强度均逐渐降低, 压缩应变率逐渐变大。与空白试样相比, GAP-ETPE 含量为 30% 时发射药试样的低温、常温和高温抗压强度分别降低了 23.6%、28.8% 和 33.1%, 压缩率分别提高了 246.4%、233.9% 和 266.0%。这是因为硝化棉是半刚性分子, 结晶和氢键等作用力限制了链段的运动, 而 GAP 基热塑性弹性体分子的软段部分较多的支链使硝化棉分子链间距变宽、自由体积增加, 硝化棉分子链段的分子内转动和韧性变形能力增强^[9,11]。随着 GAP-ETPE 含量的提高, 混合体系链段的运动能力增强, 表现为发射药的抗压强度降低和压缩率增大。

综上所述可知, GAP-ETPE 含量的增加可使改性单基发射药体系的抗冲击强度和压缩率提高, 使其密度和压缩强度降低, 故实际应用中应综合考虑来确定

添加量。

4 结 论

(1) 四种发射药试样的甲基紫试验和真空安定性试验测试结果均判定为合格,改性单基发射药试样热分解表现为单一的尖锐放热峰,随着 GAP-ETPE 含量的增加,热安定性逐渐提高,热分解放热峰温逐渐提前且放热量降低。

(2) 随着 GAP-ETPE 含量的增加,改性单基发射药的密度降低,同时低温、常温和高温下发射药试样的抗冲击强度提高,抗压强度降低,压缩率提高。与空白试样相比,GAP-ETPE 含量为 30% 时,低温、常温和高温下试样的冲击强度分别提高 161.4%、160.1% 和 164.0%,压缩强度分别降低了 23.6%、28.8% 和 33.1%,压缩率分别提高了 246.4%、233.9% 和 266.0%。

参考文献:

- [1] 何利明,肖忠良,张续柱. 国外火药含能粘结剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 11(02): 99-102.
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, et al. The research and development on energetic binders for propellants abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2003, 11(02): 99-102.
- [2] Mulage K S, Patkar R N, Deuskar V D, et al. Studies on a novel thermoplastic polyurethane as a binder for extruded composite propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(4): 233-245.
- [3] Ampleman G. Development of a new generation of insensitive explosives and gun propellants[J]. *International Journal of Energetic Material & Chemical Propulsion*, 2010, 9(2): 107-132.
- [4] Sikder A K, Reddy S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2013(38): 14-28.
- [5] Sekkar V, Raunija T S K. Hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane networks as solid propellant binder-state of the art[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2015, 31(1): 16-35.
- [6] 何卫东,魏晓安,王泽山. 热塑性弹性体在太根发射药中的应用研究[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 80-82.
HE Wei-dong, WEI Xiao-an, WANG Ze-shan. Application of thermoplastic elastomer to triethylene glycol dinatrate propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 80-82.
- [7] 吕勇,罗运军,葛震. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 31-33.
LÜ Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen. Research development of energetic thermoplastic elastomers[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10): 31-33.
- [8] 李宁,肖乐勤,周伟良,等. GAP-ETPE 基发射药配方的能量特性分析[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 74-77.
LI Ning, XIAO Le-qin, ZHOU Wei-liang, et al. Energy characteristics analysis of GAP-ETPE propellant formulations[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(2): 74-77.
- [9] 丁海琴,肖乐勤,菅晓霞,等. GAP 热塑性弹性体共混增韧硝化棉研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 495-498.
DING Hai-qin, XIAO Le-qin, JIAN Xiao-xia, et al. Research of blends of GAP-based polyurethane elastomer and NC[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(4): 495-498.
- [10] 吴艳光,罗运军,葛震. GAP 改性单基球形药的热分解性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2013, 33(6): 653-656.
WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen. An investigation on the thermal decomposition properties of GAP modified single base spherical powder[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2013, 33(6): 653-656.
- [11] 胡义文,郑启龙,周伟良,等. GAP-ETPE/NC 共混聚合物的制备与性能[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 331-335.
HU Yi-wen, ZHENG Qi-long, ZHOU Wei-liang, et al. Preparation and performance of GAP-ETPE/NC polymer blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 331-335.
- [12] 刘佳,程山. 甲基紫法对单基硝酸铵发射药安定性的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 63-64.
LIU Jia, CHENG Shan. Research on stability of single-base ammonium nitrate gun-propellants by methyl violet method[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(3): 63-64.
- [13] 贾林,陆洪林,韩芳,等. 叠氮硝酸对硝基胍发射药热行为的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(3): 90-93.
JIA Lin, LU Hong-lin, HAN Fang, et al. Influence of azidonitramine on the thermal behavior of the nitroguanidine-base gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(3): 90-93.
- [14] 张阔,刘毅,卿辉,等. RDX/POLY(BAMO-AMMO)基发射药的热分解与燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2014, 31(1): 82-85.
ZHANG Kuo, LIU Yi, QING Hui, et al. Thermal decomposition and combustion performance of RDX/POLY(BAMO-AMMO) based gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 31(1): 82-85.
- [15] 堵平,王泽山. 发射药内部微结构及其力学性能各向异性研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2009, 33(5): 696-699.
DU Ping, WANG Ze-shan. Interior micro-structure and mechanical performance anisotropy of gun propellants[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science)*, 2009, 33(5): 696-699.
- [16] 柳超,张丽华,杨佩桦. 高分子增韧剂对硝胺发射药抗冲击性能的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(6): 82-85.
LIU Chao, ZHANG Li-hua, YANG Pei-hua. Effect of macromolecule toughening agent on the anti-impact properties of nitramine gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(6): 82-85.

Thermal Behavior and Mechanical Property of GAP-base Energetic Thermoplastic Elastomer Modified Single-base Propellant

GUO Mao-lin¹, MA Zhong-liang¹, HE Li-ming¹, HE Wei¹, ZHU Lin²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Luzhou North Chemical Industries Co. Ltd., Luzhou 646605, China)

Abstract: In order to improve the mechanical property of single-base propellant, the single perforation cylinder modified single-base propellant containing glycidyl azide polymer (GAP)-base energetic thermoplastic elastomer were prepared. The thermal stability was evaluated by methyl violet method and vacuum stability test. The thermal decomposition process of the sample was investigated by using differential scanning calorimetry method (DSC). The impact and compression properties of the sample were studied. The results show that when increasing the content of GAP-ETPE, the thermal stability of the modified single-base propellant improve, the exothermic peak temperature, enthalpy of thermal decomposition and density gradually decrease; the impact strength and compression ratio of modified single-base propellant sample under the temperature of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ all gradually increases, while the compressive strength decreases. Compared with the blank sample, the impact strength of the sample containing 30% of GAP-ETPE at low temperatures, room temperature and high temperature increases by 161.4%, 160.1% and 164.0%, respectively; compressive strength decreases by 23.6%, 28.8% and 33.1%, respectively; compression ratio increases by 246.4%, 233.9% and 266.0%, respectively.

Key words: GAP-ETPE; modified single-base propellant; thermal stability; thermal decomposition; mechanical property

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.004



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部